

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074170 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/30, B01D 53/94
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02326
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-56240 2002 年 3 月 1 日 (01.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): バブコック日立株式会社 (BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒105-6170 東京都港区浜松町 2 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

日立株式会社 呉研究所内 Hiroshima (JP). 永井 良憲 (NAGAI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒737-0029 広島県 呉市宝町 6 番 9 号 バブコック日立株式会社 呉事業所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 川北 武長 (KAWAKITA, Takenaga); 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 3 番 6 号 宗和ビルディング Tokyo (JP).

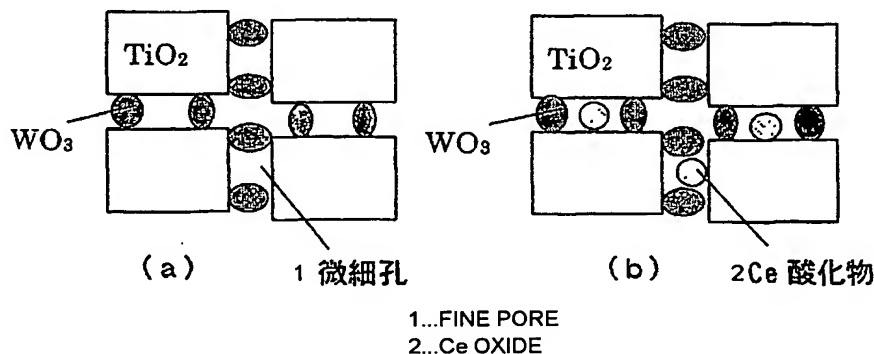
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDES, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDES

(54) 発明の名称: 窒素酸化物除去用触媒、その製造方法および窒素酸化物の除去方法



(57) Abstract: A method for producing a catalyst for removing nitrogen oxides which comprises dispersing moist titanium oxide or a dried material therefrom, tungstic acid or a salt thereof, and cerium dioxide to form a sol-like material, mixing the sol-like material with an aqueous medium to prepare a catalyst slurry or paste, and allowing a carrier to carry the slurry or paste thereon, followed by firing. The method prevents Ce oxide from being buried in Ti oxide and achieves the high degree dispersion of Ce

oxide on the surface of titanium oxide, the degree being comparable to the case of using an ion exchange zeolite, and also allows the production of a catalyst for removing nitrogen oxides being free from the sintering of titanium oxide, the deterioration of a zeolite due to steam, and the like.

(57) 要約: 含水酸化チタンまたはその乾燥体、タングステン酸またはその塩類、および二酸化セリウムを分散媒に分散させたゾル状物と水性媒体とを混合して得られる触媒スラリーまたはペーストを触媒担体に担持後、焼成する窒素酸化物除去用触媒の製法であって、Ce 酸化物がTi 酸化物に埋没することを防止して酸化チタン表面にイオン交換ゼオライト並の高度分散を実現すると共に、酸化チタンのシンタリングやゼオライトの水蒸気による劣化などの現象を防止した脱硝触媒を提供する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/074170 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 窒素酸化物除去用触媒、その製造方法および窒素酸化物の除去方法

技術分野

本発明は、排ガス中の窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）を除去するための触媒およびその  
5 製法に係り、特に450℃以上の高温排ガス中の $\text{NO}_x$ を高効率で除去するための触  
媒、その製法および排ガス中の $\text{NO}_x$ 除去方法に関する。

背景技術

電力消費量の多い米国等では、電力不足を補ったり、電力使用量のピークに対  
応するため、ガスタービンを建設し、単独で運転する、所謂シンプルサイクルガ  
10 スタービン発電が増大している。これらに用いられる設備は都市郊外に建設され  
るため、排ガス中の $\text{NO}_x$ も高率で分解浄化する必要がある。しかし、シンプル  
サイクルガスタービン発電では、ガスタービンの出口直後に脱硝装置を設け、  
450℃～600℃という高温で処理する必要があるが、このような高温で高い性能と  
15 寿命を有する脱硝触媒はこれまで知られていなかった。特に、高温域では熱劣化  
による活性低下が著しいため、活性を犠牲にして耐熱性を高めた低活性の触媒を  
用い、350℃近辺のボイラ排ガス脱硝などに用いられる数倍量の触媒を充填して排  
ガス処理を行わなければならなかった。このため、電力使用量のピーク時に対応  
するため建設され、年間の運転時間が短い設備でも、大きな脱硝設備を備える必  
20 要があり、経済的にも大きな負担になっている。

このため高温で劣化しにくい触媒に関する多くの工夫・発明がなされ、特にセ  
リウム（Ce）を活性成分とした触媒が高い温度でも比較的高性能を発揮するこ  
とが知られている。例えば、特開平08-257402には、可溶性のチタン（Ti）、タ  
ングステン（W）、およびセリウム（Ce）化合物を共沈法で得て、Ce化合物  
をチタニア中に高分散させた触媒が開示されている。また、特開平08-27408には、  
25 ゼオライト細孔内にCeイオンを交換法で分散させて、高活性化と安定化を図っ  
た触媒が開示されている。これらの触媒は、古くから触媒活性成分として知られ  
るCeを高分散化して安定・高活性化するという観点では、優れた面を有してい  
るものの、本発明者等の目指す、高温域で高い活性と耐熱性を有する触媒と言う  
観点では、改善すべき点を残していた。

上記した従来技術の内、Ti、WおよびCeの可溶性化合物を共沈法で沈殿させて触媒化する方法では、次のような問題点がある。

(1) TiとCeが同じ4価の原子であり、両者の化合物は均一に分散した状態を取りやすい。このため、Ce化合物（酸化物）がチタン化合物（酸化物）中に埋没した形になって、Ce化合物の有する優れた活性を十分引き出すことができなかった。このことは、両者の分離が難しく、工業用酸化チタンの中に、Ce酸

化物がしばしば1%近く不純物として残存することからも覗い知ることができる。  
(2) また、共沈法で得られる沈殿はゲル状でろ過し辛く、これを固体触媒として実用に供するまでには、複雑な工程を多数経由させる必要があり、製造コストが高くなるという難点がある。

また、ゼオライト細孔内にCeイオンを交換法で高分散させた触媒例では、極めて高い初期性能が得られるものの、ゼオライト中のアルミニウムがゼオライト構造から細孔内に分離する、所謂脱アルミ現象によって劣化しやすい。特に、脱アルミ現象が温度と水蒸気の存在により促進されるため、水蒸気を5~10%含む排ガス中で長時間さらされる高温脱硝に用いると、長期に高い活性を維持することが困難である。

本発明の課題は、従来技術の有する問題点を鑑み、Ce酸化物がTi酸化物に埋没することを防止して酸化チタン表面にイオン交換ゼオライト並の高度分散を実現すると共に、酸化チタンのシンタリングやゼオライトの水蒸気による劣化などの現象を防止した脱硝触媒を提供し、例えばシンプルサイクルガスタービン発電設備などの高温排ガス中のNO<sub>x</sub>を無害化处理できるようにすることにある。

#### 発明の開示

本発明者等は、酸化チタンを主成分とする耐熱・活性とも飛躍的に向上せしめた触媒を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、次のような結論に到った。

(1) 活性を飛躍的に向上せしめるためには、ゼオライトのような微細孔にCeイオンまたは酸化物を高分散させて、ガスとの接触を高めることが有効な手段になる。  
(2) 高分散を目指すため、TiとCeの化合物を容易に混合できる状態で混ぜ合わせると、両者の性質が似ているため、混合が進みすぎ酸化チタン内にCe化合物が埋まり、ガスとの接触が阻害されて、Ceが活性成分として寄与しない。それ

だけでなく、 $TiO_2$ の焼結を促進する場合があり、高温触媒に適さない。

そこで本発明者等は、鋭意研究した結果、表面に水酸基を有する酸化チタンとタングステン酸、またはその塩類を水の存在下で混合すると、 $TiO_2$ の水酸基とタングステン酸が縮合して $TiO_2$ 結晶間に架橋が作られ、これを焼成すると、図 1 (a) に示すようなゼオライト細孔にも匹敵する50Å以下の微細孔が形成されるが、このような微細孔を有する酸化チタンを形成する際に、微粒子ではあるが、酸化チタンの内部には進入し得ないような $CeO_2$ のゾルを共存させると、図 1 (b) に示すようなW化合物で隔てられた $TiO_2$ 結晶間に形成される微細孔内に $CeO_2$ が活性成分として入り込み、得られる触媒に高い耐熱性と高活性を与えることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の触媒によれば、図 1 (b) に示した触媒の概念図のように、 $TiO_2$ がタングステン酸または $WO_3$ を挟んで配向凝集して微細孔を形成し、 $TiO_2$ 結晶同士の接触を防止して熱による $TiO_2$ 結晶の成長を阻害するとともに、活性成分である $Ce$ 化合物が $TiO_2$ の間隙に存在することにより、 $Ce$ 置換ゼオライト並みの高活性を達成すると共に、ゼオライトが高温で水蒸気を含むガスに晒された時に劣化する現象を完全に防止することができる。

本発明においては、活性成分である $Ce$ 化合物が図 1 (b) に示すように、 $TiO_2$ の間隙に存在することが必要である。上述の図 2 で示したように $Ti$ および $Ce$ 化合物を可溶性塩やイオンなど反応性の高い状態で添加すると、 $Ce$ 化合物は酸化チタン内に埋められたような状態になり、微細孔内には存在せず、低い性能しか得られない。

本発明は、典型的には、メタチタン酸、オルトチタン酸などの含水酸化チタンのスラリー、その乾燥体、またはチタニアゾルなどの膠質に、タングステン(W)のオキソ酸またはその塩類、及び二酸化セリウムを水性媒体により分散させたゾルと、これに必要に応じて蔞酸、酢酸などのpH調整剤やシリカゾルなどのバインダーを添加後、スラリー状又はペースト状にしたもの（以下、触媒スラリーまたは触媒ペーストと呼ぶ）を、無機繊維シートをコルゲート加工したハニカム状担体、無機繊維製不織布シート担体、コーディエライトやアルミナなどのセラミックハニカム担体、金網やメタルラスなどの網状物、E-ガラス繊維などの無機繊維ヤー

ンを網状に織った網状物などの触媒担体に、含浸もしくはコーティング、または網状物の目を埋める様に圧延塗布後、乾燥、焼成するようにしたものである。本発明で特許請求される発明は下記のとおりである。

（１）含水酸化チタンまたはその乾燥体、タングステン酸またはその塩類、および二酸化セリウムを分散媒に分散させたゾル状物と、水性媒体とを混合して得られる触媒スラリーまたはペーストを、触媒担体に担持後、焼成することを特徴とする窒素酸化物除去用触媒の製法。

（２）前記の触媒スラリーまたはペーストがさらにコロイダルシリカを含有することを特徴とする（１）記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（３）前記触媒スラリーまたはペーストがさらに蔭酸を含有することを特徴とする（１）または（２）記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（４）前記触媒スラリーまたはペーストがさらに無機短繊維を含有することを特徴とする（１）ないし（３）のいずれかに記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（５）前記触媒担体が、無機繊維製触媒担体、セラミックス製触媒担体、または金属製担体であることを特徴とする（１）ないし（４）のいずれかに記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（６）前記無機繊維製触媒担体が、シリカアルミナ系無機繊維シートをコルゲート加工して得られたコルゲートハニカム担体であることを特徴とする（５）記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（７）前記金属製触媒担体が、メタルラスであることを特徴とする（５）記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。

（８）（１）ないし（７）のいずれかの方法により製造された窒素酸化物除去用触媒。

（９）窒素酸化物を含有する排ガスを、アンモニアの存在下に（８）記載の触媒を用いて排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

（１０）前記排ガスの温度が350～600℃であることを特徴とする（９）記載の窒素酸化物の除去方法。

（１１）前記排ガスがガスタービン排ガスである（９）記載の窒素酸化物の除

去方法。

本発明で用いる酸化チタン原料は、酸化チタン表面に水酸基を有するものであればどのようなものでもよく、含水酸化チタン、酸化チタンのゾル状物、これらの乾燥体などを用いることができる。たとえば硫酸法により得られたメタチタン

5 酸の乾燥体のように硫酸根を不純物として含有したものであってもよい。  
また、タングステン (W) 原料は、該当する金属 (M) の  $\text{MO}_4$  型イオン (M : W) を含むオキソ酸またはヘテロポリ酸、メタまたはパラタングステン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩などを用いることができる。その添加量は 1 ~ 20 原子 %、好ましくは 5 ~ 15 原子 % である。タングステンの添加量が少ないと耐熱性の  
10 悪化を招き、多すぎると活性成分を保持する酸化チタンの比率が減少して活性低下を引き起こす。

一方、酸化セリウムのゾル状物は有機アルカリや酸を安定化剤に含む水に  $\text{CeO}_2$  を分散させたものであり、紫外線吸収剤、コーティング剤として市販されているものを用いてもよい。その添加量は、0 ~ 10 atom % であり、好ましくは 1 ~ 5 atom  
15 % の範囲である。添加量が少なすぎると高い活性が得難く、また多すぎると 500°C 以上での活性低下を引き起こしやすい。

蔞酸や酢酸の添加は、必ずしも必要ではないが、タングステン酸のアンモニウム塩を使用する場合には、アンモニウムイオンと反応してタングステン酸を生成させ、タングステン酸の酸化チタンへの吸着を促進するので、必要に応じて添加す  
20 る。特に蔞酸は酸化チタンを僅かに溶解する性質を有し、酸化チタン表面を活性化してタングステン酸との反応を促進するので、酸化チタンの 5 ~ 10 wt % 添加すると好結果を得やすい。

上記化合物を含む触媒スラリーまたはペーストを担持する担体には、前述のように無機繊維シートをコルゲート加工したハニカム状担体、無機繊維製不織布、金網  
25 やメタルラスなどの網状物、E-ガラス繊維などの無機繊維ヤーンを網状に織った網状物などが用いられ、これらは公知の強化剤で強化したり、触媒成分の付着性増加や金属基材の酸化を防止する目的のコーティング層を設けて用いても良い。

担持方法はどのようなものであっても良いが、無機繊維製コルゲートハニカムやセラミック製不織布、セラミックハニカム担体などには、30 ~ 50 wt % の触媒成分

を有するスラリに浸漬して繊維間隙または表面に触媒スラリをコーティングする方法が適する。一方、金属またはセラミック製網状物を用いる場合には、目が小さい場合には、前述のコーティング法その他、水分が30～35%の触媒ペーストに無機繊維を添加したものをローラを用いて網状物の目を埋めるように塗布する方法

5 採ることができる。

以上の方法により各種基材に触媒スラリもしくは触媒ペーストが担持されたものは、必要に応じて切断、成形、変形などの処理を経た後、風乾や熱風乾燥など公知の手段で乾燥され、しかる後に500～700℃で焼成して触媒として用いられる。

本発明の触媒は、高温排ガス、例えば350～600℃(好ましくは450℃以上)、最も好ましくは500～600℃の排ガス中のNO<sub>x</sub>除去に好適に用いられる。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

##### (実施例)

以下、具体例を用いて本発明を詳細に説明する。

##### (実施例1)

15 低温乾燥酸化チタン(ミレニアム社製:商品名、G5、表面積275m<sup>2</sup>/g)を80g、メタタングステン酸アンモニウム水溶液((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>・H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>・xH<sub>2</sub>O、WO<sub>3</sub>として50wt%含有)52.7g、CeO<sub>2</sub>ゾル(多木化学社製:商品名、ニードラール、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%)を26.2g、萆酸を4g、シリカゾル(日産化学社製:商品名、OSゾル、濃度20wt%)を50g、及び水50gとを混合し、TiO<sub>2</sub>濃度が約

20 30wt%の触媒スラリを調製した。

得られた触媒スラリ中に、アルミノシリケート系無機繊維製コルゲートハニカム(ニチアス社製、No.3722)を5cm角に切り出しものを浸漬し、無機繊維間及び表面に担持後150℃乾燥、しかる後に600℃で2時間焼成して触媒を調製した。

この場合の触媒の担持量は300g/L、組成はTi/W/Ce原子比で88/10/2である。

25

##### (実施例2及び3)

実施例1におけるメタタングステン酸アンモニウム水溶液とCeO<sub>2</sub>ゾルの添加量を各々83.8gと27.6g、及び24.9gと24.8gに変え、添加する水分を調製してTiO<sub>2</sub>が約30wt%の触媒スラリとする以外は、実施例1と同様にして触媒を調製し



た。

得られた触媒の組成はT i /W /C e 原子比で83/15/2及び93/5/2である。

(実施例 4 ～ 6)

5 実施例 1 におけるメタタングステン酸アンモニウム水溶液とC e O<sub>2</sub>ゾルの添加量を各々52.1 g と12.9 g、53.3 gと39.7 g、54.9 g と67.8 g に変え、添加する水分を調製してT i O<sub>2</sub>が約30wt%とする以外は、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。

得られた触媒の組成はT i /W /C e 原子比で89/10/1、87/10/3、及び85/10/5である。

10 (比較例 1)

実施例 1 におけるC e O<sub>2</sub>ゾルの添加を行わないで触媒を調製した。

(比較例 2)

15 実施例 1 におけるC e O<sub>2</sub>ゾルを、硝酸セリウム(C e (N O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O)に変えて9.9 g 添加し、他は同様にして触媒組成がT i /W /C e 原子比で88/10/2の触媒を調製した。

(比較例 3)

20 水素置換型モルデナイト (東ソー社製、S i /A l 比23.1) 100gと硝酸セリウム(C e (N O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O)を9.3 g とを水200gの水に溶かした溶液中に分散させ、その後砂浴上で蒸発乾固、550℃で2時間焼成してC e 置換型モルデナイト (C e イオン3wt%) を調製した。得られたC e 置換モルデナイト粉末をシリカゾル (日産化学社製：商品名、O Sゾル、濃度20wt%) 100gと水100 g との混合溶液に分散せた触媒スラリを調製した。得られた触媒スラリ中に、アルミノシリケート系無機繊維製コルゲートハニカム (ニチアス社製、No. 3722) を5cm角に切り出しものを浸漬し、無機繊維間及び表面に担持後150℃乾燥、しかる後に600℃で2時間  
25 焼成して触媒を調製した。

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 の触媒について、アンモニア共存下、表 1 の条件で350～600℃における排ガスの脱硝率を測定した。

表 1

項 目	数 値
1. 空間速度 S V	60,000 1/h
2. ガス組成	
NH <sub>3</sub>	240 ppm
NO	200 ppm
O <sub>2</sub>	10 %
CO <sub>2</sub>	5 %
H <sub>2</sub> O	5 %

得られた結果を図3に示す。図3に示されるように、本発明になる実施例1の触媒は、Ti/W触媒である比較例1の触媒、Ce原料として硝酸セリウムを用いた比較例2の触媒に比べ、極めて高い性能を有しており、比較例3で示したCe置換ゼオライトの性能に比肩する高活性な触媒であることが分かる。

一方、実施例1～6及び比較例1～3の触媒について、大気中550℃で200時間保持する耐熱試験と、表2に示したH<sub>2</sub>O濃度が30%のガス中で550℃で200時間保持する耐水蒸気試験を実施した。これら試験後の触媒について表1の条件で脱硝性能を測定した。得られた性能の中、550℃における初期、耐熱試験後、及び耐水蒸気試験後の値を表3に比較して示した。

表 2

項 目	数 値
1. 空間速度 S V	60,000 1/h
2. ガス組成	
O <sub>2</sub>	20 %
H <sub>2</sub> O	30 %

表 3

触媒	初期	耐熱試験後	耐水蒸気試験後
実施例 1	85.6	83.2	84.5
" 2	79	79.2	79.7
" 3	82.1	82.7	82.9
" 4	83.1	81.4	82
" 5	80.5	79.8	78.8
" 6	78	78.1	77.9
比較例 1	65.6	63.2	63.5
比較例 2	70.1	71.3	69.4
比較例 3	93.8	91.5	32.2

表 2 および表 3 から明らかなように、本発明になる実施例 1 ～ 6 の触媒は、比較例 1 及び 2 に比べ性能が高いだけでなく、耐熱試験及び耐水蒸気試験によっても活性低下は殆ど生じない優れた耐久性を有することは明らかである。これに対し比較例 3 に示す Ce 置換型モルデナイト触媒は、初期性能及び耐熱性は本発明になる触媒の性能に勝るとも劣らない値であったが、水蒸気濃度が 30% の雰囲気下にさらす耐水蒸気試験後では、活性は著しく低下し実施例触媒のみならず比較例触媒の中でも最も低い値を示した。これらの結果から本発明になる触媒は、高い高温脱硝性能を有するのみならず、耐熱性及び耐水蒸気性にも優れた触媒であり、本発明思想の有効性を示すものであると言える。

他方、実施例 1、2 及び 3 とを比較すると、触媒中の W の含有量が少なくても、多すぎても性能が低下する傾向にあることが分かる。また、実施例 1 及び 4 ～ 6 の比較から、Ce の添加量が多すぎると耐熱性が低下する傾向があり、添加量としては 5atom 以下が望ましいことが分かる。

#### (実施例 7)

酸化チタン（石原産業社製、比表面積 250m<sup>2</sup>/g）15kg、メタタングステン酸アンモニウム 9.7kg、CeO<sub>2</sub>ゾル 4kg、蔞酸 0.8kg 及び水 2kg をニーダに入れて 20 分混練後、シリカアルミナ系セラミック繊維（東芝社製：商品名、ファインフレックス）を 4kg を徐々に添加しながら 30 分間混練して水分 32% の触媒ペーストを得た。得られたペーストを厚さ 0.2mm の SUS304 製鋼板をメタルラス加工した基材の上に置

き、これを二枚のポリエチレンシートに挟んで一對の加圧ローラを通して、メタル基材の網目間及び表面に塗布した。これを風乾後、600℃で2時間焼成して板状触媒を得た。

- 5 得られた触媒を面積速度51m/hの条件下、550℃の脱硝率を測定したところ75%であった。これは実施例1で示した $SV=60,000$  l/hの83%に相当しており、本発明方法が、触媒の製造法に依らず、高温で高い性能を有する触媒の製造法として有効であることを示すものである。

#### 産業上の利用可能性

- 10 請求の範囲1～7記載の発明によれば、高活性で、耐熱性に優れた窒素酸化物除去用触媒が得られ、HRSGを持たないガスタービン排ガスなどの高温排ガス中の $NO_x$ を効率よく浄化することができる。また本発明方法は、共沈法などの沈殿操作などの複雑な工程を必要とせず、触媒原料を混合後各種担体に担持するという極めて少ない工程で得られる。このことは、安価で優れた排ガス浄化装置を提供して環境改善に貢献するという社会的な効果につながるものである。

- 15 請求の範囲8記載の発明によれば、高活性の触媒を用いることにより、コンパクトな脱硝装置が実現できると共に、耐熱性を要する高価な材料からなる反応器を小さく、かつ軽量化することができる。

請求の範囲9～11記載の発明によれば、高温排ガス中の窒素酸化物を高効率で除去することができる。

#### 20 図面の簡単な説明

図1は、本発明の発明思想を示す触媒構造の概念図。

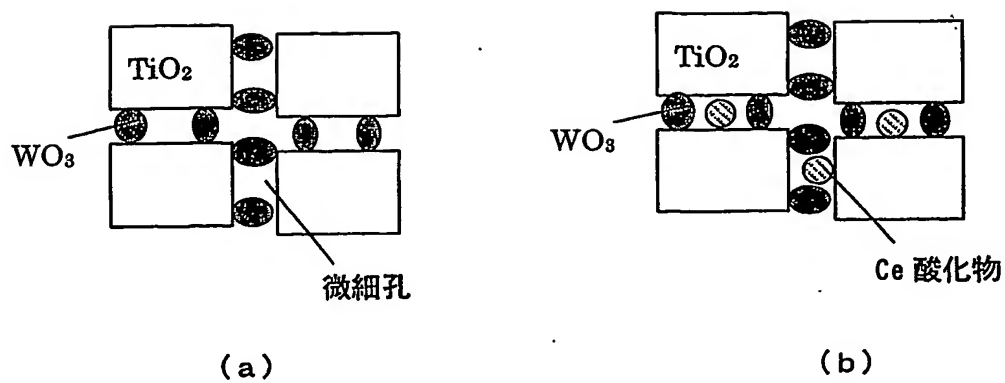
図2は、従来の触媒構造の概念図。

図3は、実施例と比較例の触媒の脱硝率を比較した本発明の効果を示す図。

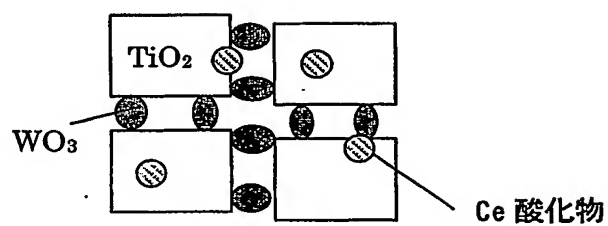
## 請求の範囲

1. 含水酸化チタンまたはその乾燥体、タングステン酸またはその塩類、および二酸化セリウムを分散媒に分散させたゾル状物と、水性媒体とを混合して得られる触媒スラリーまたはペーストを、触媒担体に担持後、焼成することを特徴とする
- 5 窒素酸化物除去用触媒の製法。
  2. 前記の触媒スラリーまたはペーストがさらにコロイダルシリカを含有することを特徴とする請求の範囲 1 記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
  3. 前記触媒スラリーまたはペーストがさらに萘酸を含有することを特徴とする請求の範囲 1 または 2 記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
- 10 4. 前記触媒スラリーまたはペーストがさらに無機短繊維を含有することを特徴とする請求の範囲 1 ないし 3 のいずれかに記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
  5. 前記触媒担体が、無機繊維製触媒担体、セラミックス製触媒担体、または金属製担体であることを特徴とする請求の範囲 1 ないし 4 のいずれかに記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
- 15 6. 前記無機繊維製触媒担体が、シリカアルミナ系無機繊維シートをコルゲート加工して得られたコルゲートハニカム担体であることを特徴とする請求の範囲 5 記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
  7. 前記金属製触媒担体が、メタルラスであることを特徴とする請求の範囲 5 記載の窒素酸化物除去用触媒の製法。
- 20 8. 請求の範囲 1 ないし 7 のいずれかの方法により製造された窒素酸化物除去用触媒。
  9. 窒素酸化物を含有する排ガスを、アンモニアの存在下に請求の範囲 8 記載の触媒を用いて排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。
- 25 10. 前記排ガスの温度が350～600℃であることを特徴とする請求の範囲 9 記載の窒素酸化物の除去方法。
  11. 前記排ガスがガスタービン排ガスである請求の範囲 9 記載の窒素酸化物の除去方法。

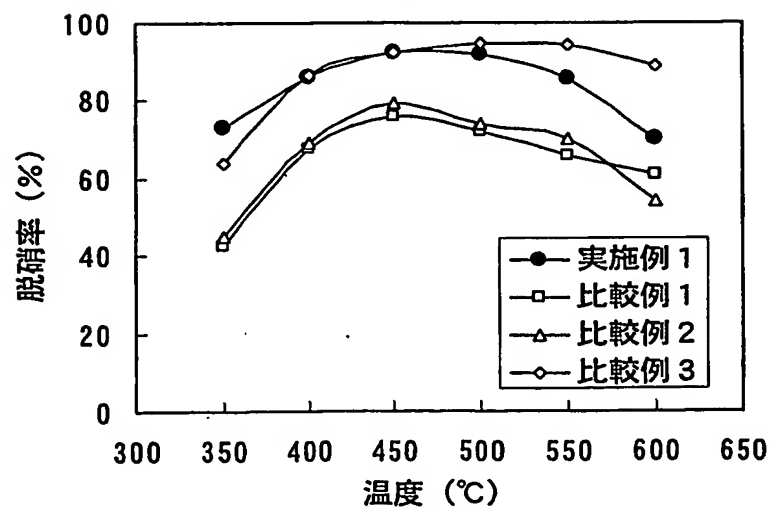
第1圖



第2圖



第3圖



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/02326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/30, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 8-257402 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims 1, 3; Par. Nos. [0001], [0025] (Family: none)	8-11 1-7
Y	JP 59-35026 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 25 February, 1984 (25.02.84), Claim 2; page 2, upper left column, line 12 to upper right column, line 14; page 3, lower right column, line 7 to page 4, upper left column, line 7 (Family: none)	8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
26 May, 2003 (26.05.03)

Date of mailing of the international search report  
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J23/30, B01D53/94

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, B01D53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 8-257402 A (株式会社日本触媒) 1996. 10. 08, 請求項1, 請求項3, 【0001】, 【0025】 (ファミリーなし)	8-11 1-7
Y	J P 59-35026 A (三菱重工業株式会社) 1984. 02. 25, 請求項2, 第2頁左上欄第12行- 右上欄第14行, 第3頁右下欄第7行-第4頁左上欄第7行 (ファミリーなし)	8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**